

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **07-114201**(43)Date of publication of application : **02.05.1995**

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087(21)Application number : **05-261979**(71)Applicant : **HITACHI CHEM CO LTD**(22)Date of filing : **20.10.1993**(72)Inventor : **TANAKA MASATO  
HIGASHIDA OSAMU  
KUMAGAI YUGO****(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, ITS PRODUCTION, AND DEVELOPER****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a toner which gives excellent image quality and has durability against repeated use even when the toner has a small particle size for high resolution by dispersing specified ferrite particles in a crystalline compd. or thermoplastic resin which can be dispersed and granulated in water, granulating, and fixing the obtd. particles to the surface of the toner base.

**CONSTITUTION:** The ferrite dispersion particles are produced by dispersing ferrite particles having  $\leq 1\mu\text{m}$  average particle size in water, adding a crystalline compd. or thermoplastic resin, preferably in a molten state, which can be dispersed and granulated in water, dispersing and granulating at the temp. the compd. or the resin is molten. Then the obtd. particles as a powder state are added to the toner base body and fixed in a mixing machine. Or, by adding the toner base body to the dispersion liquid of ferrite dispersion particles and maintaining by heating it for several hours, the polymer particles are fixed to the surface of the toner base body. Thereby, the electric resistance and the amt. of charges can be easily controlled and the strength of the ferrite layer can be improved. Thus, fine lines and solid images can be controlled and the toner has a longer life.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であるフェライト粒子が、水中で分散造粒可能な結晶性化合物または熱可塑性樹脂中に分散された粒子を、トナー母体の表面に固着してなる静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 トナー母体の表面に固着する粒子が、その表面に該粒子の粒子径よりも小さいビニル系重合体微粒子を被覆した粒子である請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であるフェライト粒子を分散してなる水中に結晶性化合物または熱可塑性樹脂を分散し造粒してフェライト含有粒子を製造し、これをトナー母体の表面に固着することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法。

【請求項4】 平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であるフェライト粒子を分散してなる水中に結晶性化合物または熱可塑性樹脂を分散し造粒してフェライト含有粒子を製造し、その表面に該粒子の粒子径よりも粒子径の小さいソープフリー重合により得られるビニル系重合体微粒子を被覆し、次いでこれをトナー母体の表面に固着することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法。

【請求項5】 請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナーを含有してなる現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真、静電記録等の分野で使用される静電荷像現像用トナー、その製法及び現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真方式は、米国特許第2,297,691号明細書、英国特許第1,165,406号明細書及び同第1,165,405号明細書に記載されているように、光導電性物質を利用した感光体上へ一様な静電荷を与える荷電工程、光を照射して静電潜像を形成させる露光工程、潜像部分にトナーを付着させる現像工程、トナー像支持体に転写させる転写工程、該トナー像を熱、圧力、フラッシュ光等で像支持体に固着させる定着工程、感光体上に残存したトナーを除去する清掃工程及び感光体上の静電荷を除き、初期状態に戻す除電工程からなり、これらの工程が繰り返されて幾度も印刷物が得られる。近年情報処理の多様化に伴い電子写真、静電記録方式を採用したプリンタ、複写機はコンピュータの出力から製本までと広範な分野で使用されてきており、情報処理の進展もこれまでの活字、線画などの粗線主体から多種多様な図形まで任意にかつ高解像に出力できることが要求されてきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これまでの静電荷像現像用トナー及び現像剤は、画像濃度、画像背景部へのトナー付着（以下、かぶりと略記する）及び

ひ解像度等の画像品質が充分とは言えなかった。とりわけ、細線と大面積画像の両立が困難であった。また、高解像度化に対応した小粒径トナーでは、粉体流動性の悪化に伴うトナーの供給不良及び超微粒子の発生に伴う帯電不良によるトナー飛散のトラブルが発生することがあった。本発明は上記の課題を解決した静電荷像現像用トナー、その製造法及び現像剤を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であるフェライト粒子が、水中で分散造粒可能な結晶性化合物または熱可塑性樹脂中に分散された粒子を、トナー母体の表面に固着してなる静電荷像現像用トナー、その製造法及び現像剤に関する。まず、本発明において使用するフェライト粒子を含有する粒子（以下フェライト分散粒子とする）について説明する。本発明において使用するフェライト粒子の平均粒子径は $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim 0.6\mu\text{m}$ である。ここで、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ を超えるフェライト粒子を使用した場合には重合体粒子の形状が不均一となりトナーとして使用する際性能が充分に発現されない。フェライトの種類としては、鉄フェライト、銅-亜鉛フェライト、バリウム-ニッケルフェライト、ニッケル-亜鉛フェライト、マンガニン-亜鉛フェライト、リチウム-亜鉛フェライト、マグネシウム-亜鉛-銅フェライト、バリウム-銅-亜鉛フェライト等の各種フェライトが好ましい。上記フェライト分散粒子は、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であるフェライト粒子を分散してなる水中に分散造粒可能な結晶性化合物または熱可塑性樹脂を好ましくは溶解させて添加し、それらが溶融する水温（加圧下でも可）で分散造粒させて製造される。水溶液中におけるフェライト粒子の含有量は厳密な制約はないが粒子が安定して形成される量であり、好ましくは $1\sim 50$ 重量%より好ましくは $5\sim 30$ 重量%とされる。また、フェライト粒子と結晶性化合物または熱可塑性樹脂との比は前者/後者の重量比で $91/9\sim 3/97$ がフェライト分散粒子の強度及び電気抵抗の点で好ましい。

【0005】 前記結晶性化合物または熱可塑性樹脂としては融点が $100^\circ\text{C}$ 以下の化合物が好ましく、さらには融点が $40\sim 90^\circ\text{C}$ 、特に $50\sim 80^\circ\text{C}$ の化合物が好ましい。具体的にはステアリン酸、12-ヒドロキステアリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、ナノデカリン酸、アラキシン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ベヘミニン酸、リグノセリン酸、ラクセル酸等の長鎖脂肪酸、天然ワックス、多価カルボン酸化合物と多価グリシジル化合物との反応物、多価カルボン酸化合物と多価アミノ化合物との反応物などで水に対して難溶性の化合物であれば如何なるものも使用できる。なお、融点が $100^\circ\text{C}$ を超えた化合物では常圧下での水中で粒子形成がかなわない。また、得られるフェライト分散粒子の平均粒子径は $0.1\sim 5\mu\text{m}$ に調整するのが得られる

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-114201

(43)公開日 平成7年(1995)5月2日

(5)Int.Cl. G 0 3 G 9/08 9/087	公開記号 P I	特許庁登録番号 G 0 3 G 9/08 9/087	技術表示箇所
(21)出願番号 特開平5-261979	(71)出願人 000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号		
(22)出願日 平成5年(1993)10月20日	(72)発明者 田中 真一 新潟県新潟市五十嵐中島二丁目22番2号	G 0 3 G 9/08 372 374 381	
	(72)発明者 東田 修 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内	審査請求 未請求 請求項の枚数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く	
	(72)発明者 熊谷 雄五 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内		
	(74)代理人 弁理士 若林 邦彦		

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、その製造法及び現像剤

(57)【要約】

【構成】 平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であるフェライト粒子が、水中で分散造粒可能な結晶性化合物または熱可塑性樹脂中に分散された粒子を、トナー母体の表面に固着してなる静電荷像現像用トナー。

【効果】 優れた画像品質を示し、また、高解像度に対応した小粒径トナーでも、粉体流動性の悪化に伴うトナー供給不良及び超微粒子の発生や帯電不良によるトナー飛散などの問題もなく、繰り返し使用に耐え長寿命である。



(6)

9

キャリアの総量に対して通常1～10重量%にされ、好ましくは1～6重量%にされる。1重量%未満では印刷物の濃度が薄かったり、キャリアが感光体に付着する、いわゆるキャリアアスチガックが発生しやすい。一方、10重量%を超えるとトナーの飛散が目立ち印刷物の品質や作業環境を汚染するようになる。本発明の静電荷像現像用トナー及び現像剤は、種々の公知の現像手段、定着手段に用いることができる。

【0017】

【実施例】以下に、実施例により本発明を詳述する。部は重量部を示す。

合成例

(1) フェライト分散粒子の製造－1  
イオン交換水1000gと平均粒子径0.1μmの軟フエライト100ED (芦田工業 (株) 製) 100gを反応容器に仕込み、90℃に昇温し、一方、ステアリン酸100gを別容器で90℃に昇温し、それを先のフェライト分散液にいれ直ちにホモミキサで高速撹拌 (1000rpm) してステアリン酸を液中に分散した。得られたフェライト分散粒子の平均粒子径は0.5μmであった。

(2) フェライト分散粒子の製造－2

イオン交換水1000gとステアレン50gをホモミキサーで1000rpm、所定時間撹拌した後、過硫酸カリウム4.5gを加えて、70℃で2時間重合を行なった。平均粒子径が0.1μmのビニル系重合体微粒子を製造した。次いでこれに上記 (1) で得たフェライト分散粒子50gを加えて、70℃で4時間撹拌を行って (1) で得た粒子表面をビニル系重合体微粒子で被覆した。得られたフェライト分散粒子の平均粒子径は0.6μmであった。

(3) 結着樹脂の製造

アバタイト10重量部をマイクロ分岐した水分散液体3.000重量部を収容した87～92℃の圧込容器に窒素気流下、ステレン520部、アクリル酸ブチル130部、ベンゾイルパーオキシサイド28部の重量比と重合開始剤を仕込み、約4時間保持した。その後一旦温度を40℃まで冷却した後、ステレン280部、メタクリル酸\*

$$\text{定着強度 (\%)} = \frac{\text{テーパー剥離後の画像濃度}}{\text{テーパー剥離前の画像濃度}} \times 100$$

(b) 画像濃度、かぶり及び解像度

画像濃度とかぶりはマクベス反射濃度計RD514型 (A division kollmorgen Corp. 製) を用いて測定し、解像度については画像を10倍に拡大して1インチ当た何本まで解像しているか目視で判定した。

【0020】 実施例2

ステレン80部、ベンゾイルパーオキシサイド3部、カーボンブラック#44 (三菱化成 (株) 製) 6部を仕込み、70℃で1時間撹拌し、次いでアクリル酸ブチル2

10

\*ブチル20部、アクリル酸ブチル40部、マレイン酸ジブチル10部、ジビニルベンゼン1部の単量体と重合開始剤を仕込み、87～92℃で約4時間保持し、更に96℃以上で10時間保持した。冷却後、塩酸水溶液で洗浄し、透過熱風乾燥して結着樹脂を得た。結着樹脂の特性は、ガラス転移温度68℃ (ディファレンシャル・スキャンニング・カロリメータ法)、重量平均分子量/数平均分子量 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、標準ポリスチレン検量線を作成し換算) の比が4.4であった。

【0018】 実施例1

上記の方法で製造した結着樹脂92重量%、Lionol Blu 6 FG7350 (東洋インキ製造株式会社製) 6重量%、ポリプロピレン (三洋化成製ビスコース660P) 2重量%を一括してヘンシェルミキサーで予備混合した後、二軸ニーダーで溶融混練した。次いで冷却した混練物をピンミル及びジェットミルで粉砕して平均粒子径10μmのトナー母体を得た。トナー母体100部に対して上記 (1) で製造したフェライト分散粒子5部を配合し、スーパーミキサーで固体化処理した。こうして得たトナーを用いて、下記の評価方法に従ってヒートローラ温度150～230℃のエネルギーで紙に定着したところ、全て定着強度は90%以上、画像濃度、かぶり及び解像度はそれぞれ1.3、0.8、6.3と良好な結果が得られた。また、20万枚連続印刷してもJIS Z 2502による粉体流動性は36.8/8/50と良好で、トナーの供給不良や超微粉の発生による帯電不良などのトラブルはなかった。

【0019】 評価方法

(a) 定着強度の評価方法

トナー3重量%とカーボンブラック含有メタクリル酸メチル樹脂コートフエライトキャリア97重量%からなる現像剤を複写機 (リコーFT-7570、リコー製) に入れ、未定着画像を複製した後、温度可変の定着機 (ヒートローラ) を用いて紙に定着させた。定着強度は次式で算出した。

【数1】

(5)

7

ブルー、コバルトブルー、セリアンブルー、カルコオイルブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ウルトラマリンブルー、インダンスレンブルー、インジゴ等の青色着色剤、クロムグリーン、コバルトグリーン、ビグメントグリーンB、グリーンゴールド、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーン、オクサレート、フタクロムプロム銅フタロシアニン等の青色着色剤などの顔料又は染料を用いるのが好ましい。これらはトナー母体中に3～10重量%使用されるのが好ましい。

【0011】 本発明のトナー母体にはポリオレフィンを含有させることができる。ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ブテン、2-ペンテン、3-プロピル-5-メチル-2-ヘキセン等のオレフィン単量体の重合体あるいは前記のようなオレフィン単量体とアクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等との共重合体が該当するが、特にポリプロピレンが好ましい。これらはトナー母体中に好ましくは0.5～10重量%、特に好ましくは1～5重量%配合される。定着方式がフラッシュ照射の場合、0.5重量%未満では定着特性に劣る傾向がある。また10重量%を超えた場合にはトナーの流動性が劣るため、現像剤流動不良により画像品質が低下したり、トナー及び現像剤の収容容器内で材料が滞留を起す等の問題が発生しやすい。

【0012】 本発明のトナー母体には金属錯体アゾ染料、金属錯体オキシカルボン酸、四級アンモニウム及びニグロシン染料等の公知の帯電制御剤を含有させることができる。その量は、トナー母体に0.05～5重量%の量で含有させるのが好ましい。本発明のトナー母体は必要に応じてその他の化合物を含有させることができる。その他の化合物としてはステアリン酸ブチル、ステアリン酸プロピル等の脂肪酸の低級アルコールエステル、カスター・ワックス (伊藤製油 (株) 製)、ダイヤモンドワックス (新日本理化学 (株) 製) 等の脂肪酸の多価アルコールエステル、パームアセチ (日本油脂 (株) 製)、ヘキストワックスE、ヘキストワックス-OOP (ヘキストアクテングゼルジャファト社製)、カルナウバワックス等の脂肪酸の高級アルコールエステル、ピスマイッドプラステフロア (日東化学工業 (株) 製)、アマイドL6L、7S及び6H (川研ファイナケミカル (株) 製)、ヘキストワックスC (ヘキスト・アクテングゼルジャファト社製) 等のアルキレンビス脂肪酸アミド化合物、ニッパールNBR、2057S、2007J、BR1220等の重量平均分子量が5万以上のジェン系樹脂、ビドコ等の樹脂基含有ビニル系樹脂、カルボキシル基含有ビニル系樹脂等がある。これらの化合物は、トナーの帯電性や定着性を微調整したり、感光体やトナーの寿命を改善したりする役目をなし、トナー母体中に

8

0～10重量%の量で加えることができる。

【0013】 本発明のトナーは例えば次の要領で製造される。

(1) トナー母体

トナー母体は、従来知られる粉砕法、重合法等により製造することができる。例えば粉砕法では、結着樹脂、着色剤、必要に応じて加えられる帯電制御剤及びポリオレフィン並びに他の化合物を、例えば、ヘンシェルミキサーで乾式混合した後、ニーダーで溶融状態でのミクロ混合を行い、次いで冷却した混練物をピンミル、ジェットミルで微粉砕し、好ましくは平均粒子径2～20μm、特に好ましくは4～10μmのトナー母体を得る。また重合法では、ビニル系単量体、着色剤及び重合開始剤並びに必要に応じて他の添加剤を分散剤含有水溶液中に分散させた後、70～90℃で数時間重合させる。透過水洗して平均粒子径が好ましくは2～20μmのトナー母体を得る。

【0014】 (2) フェライト分散粒子

所定容器にイオン交換水及び1μm以下のフェライト粒子を入れ、分散される化合物の融点以上の温度に昇温する。一方で分散される化合物を融点以上の温度に昇温し、それをフェライト粒子分散液に投入し、直ちにホモミキサーで高速撹拌する。必要に応じて更に、イオン交換水及びビニル系単量体水をホモミキサーで高速撹拌し、水性重合開始剤を溶かした水溶液を加えて昇温し、ビニル系重合体微粒子を製造した後に、先のフェライト分散粒子を添加して70～90℃で数時間反応させ、表面にビニル系重合体微粒子を被覆したフェライト分散粒子の分散液を得る。

【0015】 (3) トナー母体表面へのフェライト分散粒子の固着

例えば、次の2つの方法がある。

① トナー母体に前記粒子を粉体のまま添加してヘンシェルミキサー、ハイブリタイザーなどの混合機で固体化処理する (乾式法)。

② フェライト分散粒子の分散液に、トナー母体を添加して更に70～90℃付近で数時間保溫する。トナー母体の表面には重合体粒子が固定化される (湿式法)。なお、トナー母体に対するフェライト分散粒子の割合は夫々の粒子径によって相違される量であらばよい。およそトナー母体100重量部に対してフェライト分散粒子が10～60重量部程度用いられるのが好ましい。

【0016】 以上のようにして得られる静電荷像現像用トナーは、キャリアと組み合わせる本発明の現像剤とされる。かかるキャリアは、形状としては真球状、球状、扁平状、スポンジ状のものが、材質としては酸化鉄粉、鉄、銅、亜鉛、鉛、マグネシウム、リチウム、マンガン、コバルト、ニッケル、バリウムなどのフェライトキャリア等が使用できる。トナーの混合比はトナーとキ

(7)

11

紙に定着したところ、定着強度は全て90%以上、画像濃度、かぶり及び解像度はそれぞれ1.3、0.08、6.3と良好な結果が得られた。また、30万枚連続印刷してもJIS Z 2502による粉体流動性は37.0S/50gと良好で、トナーの供給不良や超微粉の発生による帯電不良などのトラブルはなかった。

【0021】実施例3

実施例1においてフエライト分散粒子を(2)の製造法で得られた重合体粒子に変えた以外はまったく同様にしてトナーを製造し評価した結果、定着強度は全て90%以上、画像濃度、かぶり及び解像度はそれぞれ1.3、0.08、6.3と良好な結果が得られた。また、30万枚連続印刷してもJIS Z 2502による粉体流動性は37.5S/50gと良好で、トナーの供給不良や超微粉の発生による帯電不良などのトラブルは発生せず、実施例1に比べて更に現像剤寿命の向上が見られた。

実施例4

実施例1において、用いたフエライト分散粒子を、平均粒子径0.6μmの鉄フエライトKFH-NA(芦田工業(株)製)水溶液中で(1)の製造法で製造された平均粒子径が2.0μmの粒子に変えた以外はまったく同様にしてトナーを製造し評価した結果、定着強度は全て90%以上、画像濃度、かぶり及び解像度はそれぞれ1.3、0.08、6.3と良好な結果が得られた。また、20万枚連続印刷してもJIS Z 2502による粉体流動性は36.3S/50gと良好で、トナーの供給不良や超微粉の発生による帯電不良などのトラブルは発生しなかった。

【0022】比較例1

実施例-1からフエライト分散粒子を除いて評価したところ、定着強度は50%、画像濃度、かぶり及び解像度はそれぞれ0.8、0.1、2.0であった。また、1千枚連続印刷したところJIS Z 2502による粉体

12

流動性は52S/50gと悪化し、トナーの供給不良や超微粉の発生、帯電不良によるトナー飛散のトラブルが発生した。

比較例2

フエライト分散粒子の製造法(1)において、5μmの重合フエライトに変えた重合体粒子を用いて、実施例-1と同じ要領でトナーを製造し評価した結果、定着強度は50%、画像濃度、かぶり及び解像度はそれぞれ0.8、0.1、4.0であった。また、1千枚連続印刷したところJIS Z 2502による粉体流動性は52S/50gと悪化し、トナーの供給不良や超微粉の発生、帯電不良によるトナー飛散のトラブルが発生した。

比較例3

(3)の結着樹脂91重量%、Lionol Blue FG7350(東洋インキ製造株式会社製)6重量%、ポリプロピレン(三洋化成製ビスコソール550P)3重量%、

(1)のフエライト分散粒子5重量%を一括してヘンシェルミキサーで予備混合した後、二軸ニーダで溶融混練した。次いで冷却した混練物をピンミル及びジェットミルで粉砕してトナーを製造した。同じ要領で評価した結果、定着強度は50%、画像濃度、かぶり及び解像度はそれぞれ0.8、0.1、4.0であった。また、1千枚連続印刷したところJIS Z 2502による粉体流動性は57S/50gと悪化し、トナーの供給不良や超微粉の発生、帯電不良によるトナー飛散のトラブルが発生した。

【0023】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明の静電荷像現像用トナー及び現像剤は優れた画像品質を示し、また、高解像度に対応した小粒子径トナーでも、粉体流動性の悪化に伴うトナー供給不良及び超微粉の発生や帯電不良によるトナー飛散などの問題もなく、繰り返し使用に耐え長寿命である。

フロントページの続き